

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-302278
(P2001-302278A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコ-ト* (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 3 C 3/095 | | C 0 3 C 3/095 | 4 G 0 5 9 |
| 21/00 | 1 0 1 | 21/00 | 1 0 1 4 G 0 6 2 |
| H 0 1 J 9/24 | | H 0 1 J 9/24 | A 5 C 0 1 2 |
| 29/86 | | 29/86 | Z 5 C 0 3 2 |

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-39656(P2001-39656)
(22) 出願日 平成13年2月16日 (2001. 2. 16)
(31) 優先権主張番号 特願2000-39096(P2000-39096)
(32) 優先日 平成12年2月17日 (2000. 2. 17)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000113263
ホーヤ株式会社
東京都新宿区中落合2丁目7番5号
(72) 発明者 蜂谷 洋一
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー
ヤ株式会社内
(74) 代理人 100103676
弁理士 藤村 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 陰極線管用ガラス、陰極線管用ガラスパネル、及び陰極線管、並びにそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 薄型化及び軽量化を実現できる陰極線管用ガラス、陰極線管用ガラスパネル、及び陰極線管、並びにそれらの製造方法等を提供する。

【解決手段】 ガラス成分として、モル%で、
S i O₂ 40～70%、
A l₂ O₃ 0.1～15%、
L i₂ O 5～20%、
N a₂ O 0.1～10%、
M g O 0～15%、
C a O 0～15%、
S r O 3～15%、
T i O₂ 0.1～15%、
Z r O₂ 0.1～5%、含み、かつ、これ
らの成分の含量が85モル%以上であることを特徴とする陰極線管用母材ガラス。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学強化ガラスからなり、ヤング率が 90 GPa 以上であることを特徴とする陰極線管用ガラス。

【請求項 2】 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 SrO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 を含むとともに、 MgO 、 CaO からなる酸化物群より選ばれた 1 種又は複数種の酸化物を含む母材ガラスを化学強化して得られたことを特徴とする請求項 1 に記載の陰極線管用ガラス。

【請求項 3】 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 SrO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 を含むとともに、 MgO 、 CaO からなる酸化物群より選ばれた 1 種又は複数種の酸化物を含み、かつ、 Li_2O 、 SrO 、 ZrO_2 の含有量がモル%で、
 Li_2O 5～20%、
 SrO 3～15%、
 ZrO_2 0.1～5%、
であることを特徴とする陰極線管用母材ガラス。

【請求項 4】 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 TiO_2 、 MgO 、 CaO の含有量がモル%で、
 SiO_2 40～70%、
 Al_2O_3 0.1～15%、
 Na_2O 0.1～10%、
 MgO 0～15%、
 CaO 0～15%、
 TiO_2 0.1～15%、であり、かつ、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{SrO} + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{CeO}_2$ の含量が 85 モル%以上であることを特徴とする請求項 3 に記載の陰極線管用母材ガラス。

【請求項 5】 請求項 3 又は 4 に記載の陰極線管用母材ガラスを化学強化して得られた陰極線管用ガラス。

【請求項 6】 請求項 3 又は 4 に記載の陰極線管用母材ガラスを 350～550℃ に加熱した Na イオン及び／又は K イオンを含有する処理浴でイオン交換し、化学強化することを特徴とする陰極線管用ガラスの製造方法。

【請求項 7】 請求項 1、2、5 のいずれかに記載の陰極線管用ガラスよりなる陰極線管用ガラスパネル。

【請求項 8】 陰極線管用ガラスパネルの製造方法において、請求項 3 又は 4 に記載の陰極線管用母材ガラスをパネルの形状に加工する工程と、前記工程により加工されたガラスを 350～550℃ に加熱した Na イオン及び／又は K イオンを含有する処理浴でイオン交換し、化学強化する工程とを備えた陰極線管用ガラスパネルの製造方法。

【請求項 9】 請求項 7 に記載の陰極線管用ガラスパネルを備えた陰極線管。

【請求項 10】 請求項 7 に記載の陰極線管用ガラスパネルと、ファンネルとを、フリットシールにより加熱一

体化する工程を有する陰極線管の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、陰極線管用ガラス、陰極線管用ガラスパネル、及び陰極線管、並びにそれらの製造方法等に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、陰極線管 (CRT) 用ガラスとしては、 PbO や SrO 、 BaO を多く含有したガラスが用いられている。例えば特公昭 59-27729 号公報には、 BaO 、 SrO 、 ZrO_2 を含有する陰極線管用フェースプレート (ガラスパネル) が記載されている。しかしこの種のガラスは曲げ強度が 50～100 MPa 程度であり、強度を確保するためにはガラスを厚くせざるを得ず、大画面の要求に対応するためには大変な重量になる (例えば、36 インチの陰極線管用ガラスパネルの厚さは 20 mm 以上、重量は 40 kg 程度)。陰極線管の重さはガラスパネルによるところが大きく、そのため、このようなガラスパネルを使用した陰極線管全体の重量はかなり重くなるという問題がある。

【0003】この問題に対する対策として、一般的な物理強化 (加熱、急冷による強化) によりガラスの強度を向上させ、ガラスパネルを薄くする試みがなされている。例えば、特許 2904067 号や、特許第 2671766 号には、物理強化によって作製される陰極線管用ガラスパネルが開示されている。

【0004】一般に風冷強化ガラスなど物理強化ガラスの曲げ強度は一般的に 200～300 MPa とされている。ガラスを軟化点付近から歪み点付近まで急冷することによって、ガラス内部と表面の温度差を作りガラス表面に圧縮応力層を形成する物理強化ガラスは、板厚の約 1/6 の応力歪み層が得られるメリットがある。しかし、ガラス表面と内部との温度差が作り出しにくい薄いガラスや、均一な温度分布が得られない複雑な形状のガラスには、物理強化は適さないという欠点がある。CRT 用ガラスパネルは一般的に、画像を映し出す平面部の外側にスカート (フレーム) 状をした部分 (ファンネルとの接合部) が設けられた複雑な形状をしている。また画像表示部の外側は平面であっても内側は電子銃によるスキヤンの関係から曲率を有している。その分ガラスの厚さに差があり、そのため不均一な冷却となり、パネル面に反りやうねりが発生しやすい。また、風冷強化ガラスはガラス内部に圧縮応力の約 1/2 の大きさの引っ張り応力層が存在する。一般的な風冷強化ガラスの圧縮応力は 50～150 MPa、引っ張り応力は 25～75 MPa である。そのため、クラックが内部に進展するとその大きな引っ張り応力が一気に解放され、自爆と呼ばれる現象を起こすことがある。従ってこのような物理強化ガラスを CRT パネルに使用するのは問題である。以上の理由から、例えば特許 2904067 号に記載されて

いる物理強化されたガラスパネルは上記のような過激な冷却は行わず、ガラスが徐冷点から歪み点まで冷却される間に冷風を当てるといった弱い強化によって提供される。即ち、従来の風冷強化が約 700℃の軟化点のガラスに空気を吹き付けるのに対して、特許 2904067 号の物理強化ガラスパネルは約 500℃の徐冷点のガラスに空気を当てることになる。従って、ガラス内部の引っ張り応力は小さいが、表面の圧縮応力も小さく、曲げ強度も低い。具体的には圧縮応力が 5~30MPa、引っ張り応力が 2~15MPa、曲げ強度が 100~150MPa である。100~150MPa 程度の曲げ強度のガラスで、CRT 内外の圧力差を受け止めるにはガラスの厚さを厚くせざるを得ず、ガラスは厚く、重くなる原因となっていた。また、ガラスパネルの成形に関しては、ガラスゴブをプレス成形することによって平面部と共にスカート部も同時に成形する製造方法が一般的である。しかし物理強化品はプレスした高温のガラスを急冷または冷却速度に故意に分布を付けなければならぬため、収縮速度に差が生じ変形を起こしやすい。そのため、成型歩留まりが低くコストが高くなる原因となっていた。

【0005】また、物理強化法は、形成される応力歪み層（圧縮応力層を含む）のプロファイルが緩やかなため、どちらかというと厚いガラスを強化するのに適しており、薄いガラスには十分な応力歪み層が確保できず、高強度を得るのが困難である。結果として、物理強化では、ガラスパネルを薄くすることは困難であり、ガラスパネルの軽量化は期待できない。また、特許第 2671766 号に記載されている物理強化ガラスの歪み点は約 470℃であるため、フリットシール工程で 450℃程度まで加熱すると、部分的、時間的にさらに高温にさらされることがあり、応力歪みが緩和され、所望の曲げ強度が得られない可能性があった。さらに、特許第 2671766 号に記載されているパネルガラスはヤング率が約 76GPa であり、パネルの厚さを薄くすると大気圧に押されて変形しやすかった。

【0006】一方、特許 2904067 号の中にも記載されているように、化学強化ガラスは応力歪み層が薄く、加傷に対して弱いので、外部が大気圧で内部が真空の CRT パネルは常に外部応力がかかるため使用できないとされてきた。即ち、CRT では化学強化ガラスの応力歪み層は 10~30μm の厚さしか得られないので、加傷試験に耐えられるものではなかった。

【0007】さらに、電子線照射による陰極線管用ガラスパネルの着色（ブラウニング）防止を目的として、ガラスパネルの表面層のアルカリイオン濃度をイオン交換によって変化させる技術が知られている。例えば、特開昭 50-105705 号公報には、電子線が照射されるガラスの被照射表面層に存在するリチウムあるいはナトリウムを、カリウム、ルビジウム、セシウムあるいは水

素のうち少なくとも一種をもってイオン交換することによって、ガラス表面層に存在するリチウムあるいはナトリウムを低減し、ブラウニングを防止した電子線被照射ガラスの製造方法が記載されている。また、特公平 7-108797 号公報には、ソーダライムシリカガラス製パネルの少なくとも電子線が照射される表面のナトリウムイオンを、カリウムイオンとリチウムイオンとに置換した電子線が照射されるガラスパネルが記載されている。そして、置換されたリチウムイオンの侵入深さは 10μm、置換されたカリウムイオンの侵入深さは 5~20μm が好ましく、これより浅い場合あるいは深い場合は、ブラウニング効果が低下することが記載されている。しかし、ソーダライムシリカガラスのヤング率は約 73GPa であり、パネルを薄くすると変形しやすい。

【0008】近年登場した陰極線管用ガラスパネル部分を平面ガラスで作製した平面陰極線管（例えば平面ブラウン管）などの用途のような形状では、従来の湾曲したガラスパネルとは異なり、平面で大気圧を受け止めなければならないため、ガラス自体により高い強度が求められ、上述のようなブラウニング防止を目的としてイオンを置換しただけでは十分な強度が得られない。そのため、平面ブラウン管においては、従来の湾曲したブラウン管よりガラスを厚くせざるを得ないのが現状である。なお、上述したブラウニング防止を目的としてイオン交換する方法は、いずれも平面ブラウン管などの用途を意図しておらず、ましてや平面ブラウン管の薄型化、軽量化の実現を意図していないので、そもそも、高い強度を得る必要がない。

【0009】さらに、軽量化のためファンネルをガラスではなく薄い金属で形成する試みがなされている。従来ファンネルとパネルの接合には低融点ガラスを主とするフリットシールが用いられてきたが、金属ファンネルに対しては接合強度が小さく、真空破壊が懸念されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従来は、陰極線管用ガラスパネルの薄型化、軽量化の実現のために必要となるガラスの組成や、ガラスの特性については全く検討されていない。そして、従来は十分な強度を得るため板厚を厚くすることで対処しており、本願発明で言うレベルの薄型化、軽量化を実現した陰極線管用ガラスパネルは未だ開発されていない。

【0011】本発明は上述した背景の下になされたものであり、薄型化及び軽量化を実現できる陰極線管用ガラス、陰極線管用ガラスパネル、及び陰極線管、並びにそれらの製造方法等を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成すべく、鋭意研究を行った結果、従来知られている組成の陰極線管用ガラスを十分に化学強化したとしても、薄型化、軽

量化の実現は困難であることがわかった。本発明者は、薄型化、軽量化を実現すべく、従来に比べより曲げ強度の大きい（300MPa以上、特に500MPa以上）陰極線管用ガラスをまず開発した。しかし、曲げ強度を大きくしても、陰極線管は内部が真空に保たれ、常に外部から大気圧がかかるので、特に、平面ブラウン管用ガラスパネルの場合、板厚を薄くするほどガラスが内外の気圧差によって撓み、画像が歪む傾向があることがわかった。そして、従来に比べ曲げ強度及びヤング率の双方がより大きい陰極線管用ガラスをさらに開発し、薄型化、軽量化を実現するためには、曲げ強度が大きいだけでは不十分であり、ヤング率を90GPa以上（特に95GPa以上）とする必要があることを見出した。さらに、陰極線管用ガラスパネルの薄型化、軽量化を実現するために必要な曲げ強度、比弾性率（ヤング率／比重）、応力歪み層の厚さ、歪み点などの特性を見出し、本発明を完成するに至った。なお、従来は、陰極線管用ガラスパネルの薄型化、軽量化のためのガラスの曲げ強度やヤング率などの特性については全く検討されていない。

【0013】このような陰極線管用ガラスは、例えば、気圧や荷重などの外圧を受けるため機械的強度が必要であって、しかもX線を遮蔽する必要がある陰極線管用ガラスパネルとして用いられる。特に、平面ブラウン管や電界放型ディスプレイ、プラズマディスプレイなどの平面ディスプレイパネルなどの用途に適する。

【0014】本発明は以下の構成を有する。

【0015】（構成1）化学強化ガラスからなり、ヤング率が90GPa以上であることを特徴とする陰極線管用ガラス。

【0016】（構成2）比弾性率（ヤング率／比重）が30GPa以上であることを特徴とする構成1に記載の陰極線管用ガラス。

【0017】（構成3）歪み点が500℃以上であることを特徴とする構成1又は2に記載の陰極線管用ガラス。

【0018】（構成4）SiO₂、Al₂O₃、Li₂O、Na₂O、SrO、TiO₂、ZrO₂、CeO₂を含むとともに、MgO、CaOからなる酸化物群より選ばれた1種又は複数種の酸化物を含む母材ガラスを化学強化して得られたことを特徴とする構成1～3のいずれかに記載の陰極線管用ガラス。

【0019】（構成5）SiO₂、Al₂O₃、Li₂O、Na₂O、SrO、TiO₂、ZrO₂、CeO₂を含むとともに、MgO、CaOからなる酸化物群より選ばれた1種又は複数種の酸化物を含み、かつ、Li₂O、SrO、ZrO₂の含有量がモル%で、

| | |
|-------------------|---------|
| Li ₂ O | 5～20％、 |
| SrO | 3～15％、 |
| ZrO ₂ | 0.1～5％、 |

であることを特徴とする陰極線管用母材ガラス。

【0020】（構成6）SiO₂、Al₂O₃、Na₂O、TiO₂、MgO、CaOの含有量がモル%で、

| | |
|--------------------------------|----------|
| SiO ₂ | 40～70％、 |
| Al ₂ O ₃ | 0.1～15％、 |
| Na ₂ O | 0.1～10％、 |
| MgO | 0～15％、 |
| CaO | 0～15％、 |
| TiO ₂ | 0.1～15％、 |

であり、かつ、SiO₂+Al₂O₃+Li₂O+Na₂O+SrO+TiO₂+ZrO₂+MgO+CaO+CeO₂の含量が85モル%以上であることを特徴とする構成5に記載の陰極線管用母材ガラス。

【0021】（構成7）前記ガラス成分に加え、モル%で、BaO、ZnO、La₂O₃、Cs₂O、P₂O₅、B₂O₃、Y₂O₃、Nb₂O₅、Sb₂O₃、SnO₂、K₂O及びFの群から選ばれた1種又は複数種のガラス成分を含量で15モル%未満含むことを特徴とする構成5又は6に記載の陰極線管用母材ガラス。

【0022】（構成8）前記ガラス成分に加え、モル%で、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cu及びCrの各酸化物の中から選ばれる少なくとも1種を1モル%以下含むことを特徴とする構成5～7のいずれかに記載の陰極線管用母材ガラス。

【0023】（構成9）構成5～8のいずれかに記載の陰極線管用母材ガラスを化学強化して得られた陰極線管用ガラス。

【0024】（構成10）構成1～3のいずれかに記載の一以上の条件を満たすことを特徴とする構成9に記載の陰極線管用ガラス。

【0025】（構成11）構成5～8のいずれかに記載の陰極線管用母材ガラスを350～550℃に加熱したNaイオン及び／又はKイオンを含有する処理浴でイオン交換し、化学強化することを特徴とする陰極線管用ガラスの製造方法。

【0026】（構成12）構成1～4、9及び10のいずれかに記載の陰極線管用ガラスよりなる陰極線管用ガラスパネル。

【0027】（構成13）最も薄い部分の厚みが、対角線の長さの1/200～1/50であることを特徴とする構成12に記載の陰極線管用ガラスパネル。

【0028】（構成14）平面陰極線管に用いられることを特徴とする構成12又は13に記載の陰極線管用ガラスパネル。

【0029】（構成15）陰極線管用ガラスパネルの製造方法において、構成5～8のいずれかに記載の陰極線管用母材ガラスをパネルの形状に加工する工程と、前記工程により加工されたガラスを350～550℃に加熱したNaイオン及び／又はKイオンを含有する処理浴でイオン交換し、化学強化する工程とを備えた陰極線管用

ガラスパネルの製造方法。

【0030】（構成16）構成12～14のいずれかに記載の陰極線管用ガラスパネルを備えた陰極線管。

【0031】（構成17）構成12～14のいずれかに記載の陰極線管用ガラスパネルと、ファンネルとを、フリットシールにより加熱一体化する工程を有する陰極線管の製造方法。

【0032】（構成18）イオン交換により圧縮応力層が形成されている化学強化ガラスからなり、ガラス内部の引っ張り応力が20MPa未満であることを特徴とする陰極線管用ガラスパネル。

【0033】（構成19）前記化学強化ガラスの表面圧縮応力が100MPa以上であることを特徴とする構成18記載の陰極線管用ガラスパネル。

【0034】（構成20）熔融ガラスを成形後、切断、熱曲げ成形、研磨、金属接合のうち少なくとも1つ以上の工程を経た後、化学強化を行うことを特徴とする陰極線管用ガラスパネルの製造方法。

【0035】（構成21）前記熔融ガラスの成形がフロート成形であることを特徴とする構成20記載の陰極線管用ガラスパネルの製造方法。

【0036】（構成22）金属ファンネルと接合するための金属接合部をガラスを加熱軟化させながら埋設することによって形成することを特徴とする陰極線管用ガラスパネルの製造方法。

【0037】（構成23）イオン交換処理浴における熔融塩およびガラスパネルに電圧を印加して、イオン交換を行うことを特徴とする陰極線管用ガラスパネルの製造方法。

【0038】（構成24）化学強化後のガラス基板表面のアルカリイオンおよび／またはヒドロニウムイオンを除去することを特徴とする陰極線管用ガラスパネルの製造方法。

【0039】なお、本発明において、「ガラスパネル」は、「パネルガラス」と称されることがあり、両者は同義である。

【0040】

【作用】上記構成1によれば、ヤング率が90GPa以上であるので、撓みにくく、板厚を薄くすることができる。ヤング率が90GPa未満であると、気圧や荷重などの外圧を受け撓み、変形しやすくなる。特に、平面ブラウン管用ガラスパネルなどの板厚を薄くした場合（例えば、対角線の長さの1/200～1/50）、ガラスが撓む恐れがあり、画像が歪むため、板厚を薄くできない。上述したように、従来は充分な強度を得るため板厚を厚くしており、薄い陰極線管用ガラスパネルは未だ開発されていない。また、従来は、薄型化が可能な十分な強度を有する陰極線管用ガラスは開発されておらず、ましてや従来は陰極線管用ガラスとしてヤング率が75GPa程度のガラスしか得られていないので、どの程度の

ヤング率を有していれば薄型化を実現できるか確かめることも予測することも困難であった。本発明者は、薄型化、軽量化を実現すべく、従来に比べ曲げ強度及びヤング率の双方がより大きい陰極線管用ガラスを開発し、薄型化、軽量化を実現するためには、曲げ強度が大きいだけでは不十分であり、ヤング率を90GPa以上とする必要があることを見出した。このように、本発明においてヤング率は外圧による変形防止のため重要なファクターである。本発明の陰極線管用ガラスは、90GPa以上のヤング率を有するので、薄くしても撓みにくく、そのため薄いパネルであっても平面を保つことができる。特に、薄型化した平面ブラウン管用ガラスパネルを初めて実現したものである。

【0041】なお、ヤング率が90GPa以上でかつ曲げ強度が300MPa以上（特に500MPa以上）であると、陰極線管用ガラスの耐圧性（耐荷重性）を維持しながら、板厚を薄くすることができるので好ましい。

【0042】上記構成2によれば、比弾性率（ヤング率／比重）が30GPa以上であるので、ガラスを薄くしてかつ重量を軽くすることができる。ガラスを薄くしてかつ重量を軽くするには、ヤング率と曲げ強度だけでは不十分である。なぜなら、高強度のガラスであっても比重がその分大きくなってしまうと、軽量化へのメリットが減少してしまうからである。本発明者は、ヤング率と比重の関数である比弾性率が30GPa以上であると、ガラスを薄くしてかつ重量を軽くすることができることを見出した。比弾性率が30GPa未満であると、軽量化の効果が小さい。

【0043】上記構成3によれば、加熱処理を施されても応力歪みが緩和されて強度が低下することがない。例えば、陰極線管の製造工程においては、ガラスパネルとファンネルガラスをフリットを用いて450℃付近に加熱して接合する工程がある。本発明の陰極線管用ガラスは歪み点が500℃以上であるため、フリットシールのような加熱工程において応力歪みが緩和されて強度が低下することがない。そのため、強度が要求されるとともに加熱処理を施す用途に好適である。なお、薄型化、軽量化した平面ブラウン管パネルを実現するためには、上記構成1～3の全ての条件を満たすことが必要である。

【0044】上記構成4によれば、これらの成分を含むことにより、高いヤング率を有し、イオン交換によって高い強度（曲げ強度、ヌーブ硬度など）が得やすく、かつ、高いX線吸収特性を有し、上記構成1～3の一以上の条件を満たす陰極線管用ガラスを得ることが可能となる。

【0045】上記構成5記載のガラスによれば、これらの成分を含むことにより、高いヤング率、高いX線吸収特性を有し、電子線照射によるガラスの着色への耐性が大きく（電子線照射により着色しにくい）、イオン交換

によって高い強度（曲げ強度、ヌーブ硬度など）が得やすく化学強化に好適な陰極線管用母材ガラスが得られる。特に構成5記載のガラスは、以下の効果を有する。 Li_2O を5～20モル%含むことにより、イオン交換が促進される。 SrO を3～15モル%にすることにより、X線吸収を高めた上で、ヤング率、曲げ強度の低下を防ぐことができる。 ZrO_2 を0.1～5モル%含むことにより、X線吸収係数、ヤング率が向上する。なお、さらに、 CeO_2 を0.01～1モル%含むことにより、電子線による着色（ブラウニング）を防止できるので好ましい。

【0046】上記構成6記載のガラスによれば、構成4の効果に加え、以下の効果を有する。これらの成分を所定量含むことにより、より高いヤング率を達成できる。 Al_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O をバランス良く含むことでイオン交換によってより高い強度（曲げ強度、ヌーブ硬度など）が得られる。 SrO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CaO 、 MgO を所定量含むのでX線吸収係数をより高めることができる。なお、構成6記載のガラスは、上記構成1～3の全ての条件を満たすことが可能である。 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{SrO} + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{CeO}_2$ の含量は85モル%以上が好ましく、90モル%以上がさらに好ましい。

【0047】上記構成7によれば、これらの成分を加えることにより、溶解性の向上、清澄、耐失透性の向上、ガラスの粘度の調整、熱膨張係数やX線吸収係数の調整、ヤング率の調整、イオン交換速度の調整、ソラリゼーションの防止、ブラウニングの防止など、ガラスの製造を容易にしたり、特性を調整することができる。これらの成分の含量は15モル%未満が好ましく、10モル%未満がさらに好ましい。

【0048】上記構成8によれば、これらの成分を加えることにより、ガラスの透過率を調整でき、コントラストの向上、画面の色補正が可能となる。通常陰極線管用ガラスパネルはコントラスト向上のため、 NiO 、 Co_2O_3 等を添加し透過率を故意に下げたガラスを用いている。ガラスパネルを薄くすると、透過率が上がりコントラストが低下する。このため、ガラスパネルを薄くする場合、これらの成分を必要量加えることが重要となる。これらの各酸化物の中から選ばれる少なくとも1種の成分の含有量は1モル%以下が好ましく、0.1モル%以下がさらに好ましい。

【0049】上記構成9によれば、上記構成5～8のいずれかに記載の陰極線管用母材ガラスを化学強化した陰極線管用ガラスが得られる。

【0050】上記構成10によれば、上記構成1～3のいずれかに記載の一以上の条件を満たす陰極線管用ガラスが得られる。

【0051】上記構成11によれば、イオン交換によって高い強度の陰極線管用ガラスを製造することができ

る。したがって、強度を低下させることなく、薄い陰極線管用ガラスを得ることができる。

【0052】上記構成12に記載の陰極線管用ガラスパネルによれば、以下の効果を有する。第1に、ガラス自体のヤング率が高いので、撓みにくい陰極線管用ガラスパネルを得ることができる。そして、陰極線管の内外圧力差によってパネル表面に力が加わっても撓みにくいので、画像のゆがみを低減することができる。第2に、ガラス自体のヤング率及び曲げ強度が高いので、耐圧性

（耐荷重性）を維持しながら、陰極線管用ガラスパネルの板厚を薄くすることができる。第3に、単に強度が高いだけでなく、圧縮応力層の深さが実質的に50 μm 以上であるので、加傷強度を高めることができる。したがって、強度を低下させることなく、薄くて軽い陰極線管用ガラスパネルを得ることができる。第4に、陰極線管用ガラスパネルとファンネルとをフリットシールで加熱接着して陰極線管を作製する場合でも、パネルを薄くすることができるので、急激な温度変化に対して破損しにくいパネルを得ることができる。したがって、陰極線管を製造する際に、フリットシール工程の前後における加熱、冷却のスピードを大きくできるので、陰極線管の生産性を高めることもできる。第5に、イオン交換によって化学強化されたガラスパネルは、表面の硬度が高いため傷がつきにくく、前記圧縮応力層の深さと相まって傷によって破損しにくい陰極線管用ガラスパネルを得ることができる。つまり、本発明のガラスは応力歪み層が50 μm 以上であるので、ガラス表面に傷が付いてもガラスの強度が低下しにくい。例えば番手#150のサンドペーパーでガラス表面に傷を付けたときの曲げ強度、即ち加傷強度は250MPa以上である。従って、陰極線管の製造工程中または使用中にガラスが被る傷に対しての抵抗力が高く、陰極線管用ガラスパネルとして適している。

【0053】上記構成13によれば、最も薄い部分の厚みが、対角線の長さの $1/200 \sim 1/50$ であれば、圧力差によるパネルの撓みを低減することができる。最も薄い部分の厚みが、対角線の長さの $1/200 \sim 1/50$ 未満であると、圧力差によるパネルの撓みを低減できない恐れがある。

【0054】上記構成14によれば、上記構成12～13に記載の効果を有する平面陰極線管用ガラスパネルが得られる。つまり、陰極線管にしたときにパネルに加わる力に対する耐性が従来の湾曲形状のものに比べると弱い形状の平面型パネルにおいて、上記効果が発揮される。

【0055】上記構成15によれば、上記構成5～8に記載の効果を有する陰極線管用ガラスパネルを備えた陰極線管用ガラスパネルを製造できる。

【0056】上記構成16によれば、上記構成12～14に記載の効果を有する陰極線管用ガラスパネルを備え

た陰極線管が得られる。

【0057】上記構成17によれば、上記構成12～14に記載の効果を有するガラスパネルを備えた陰極線管を製造できる。

【0058】上記構成18によれば、ガラスパネルの表面にイオン交換によって応力歪み層を形成するため、全面均一に歪みを形成することができる。従って反りやうねりが非常に小さい。また、ガラス内部（物理強化ガラスで引っ張り応力が最大となる部分（ガラスの厚み方向における中央部分））の引っ張り応力が20MPa未満であり、自爆の可能性が小さい。

【0059】上記構成19によれば、表面に形成される圧縮応力が100MPa以上であり、曲げ強度が大きい。従って、耐圧強度を得るにもガラスの厚さを薄くでき、その結果、重量の軽いガラスパネルおよび陰極線管を製造することができる。この場合、表面に形成される応力歪み層の厚さを50μm以上とすることができ、製造工程や実使用上での加傷によって強度が著しく低下することがない。

【0060】本発明者は上記構成18及び19に記載した所定の特性を満足する所定の化学強化ガラスによって上記特許2904067号に関して記載した課題を解決しうることを見いだした。この所定の化学強化ガラスは、これら所定の特性を満足するように、化学強化方法（条件）または化学組成を開発し最適化して得られるものである。また、この所定の化学強化ガラスは、CRTに限らず、内外の気圧差による圧力にさらされるディスプレイ、例えば電界放大型ディスプレイ（FED）やプラズマディスプレイ（PDP）のパネルガラスにも応用できる。なお、上記構成18～19の特性に加え上記構成1～3の特性を満足するガラスパネルが好ましいことは言うまでもない。

【0061】上記構成20によれば、これらの工程によって、板状のガラスからガラスパネルを製造できるので、成型歩留まりおよび生産タクトが高く、低コストである。これに対し、プレス成形によって平面部と共にスカート部も同時に成形してガラスパネルを製造する上述した方法は、成型歩留まりが低く、高コストである。

【0062】上記構成21によれば、前記溶融ガラスの成形がフロート成形であることによって、生産性が高く、低コストのガラスパネルを製造することができる。

【0063】上記構成22によれば、金属ファンネルと接合するための金属接合部を板状のガラス中にガラスを加熱軟化させながら埋設し、金属ファンネルと金属接合部とを溶接等によって接合することで、従来のフリットシールを用いた接合に比べて接合強度が増加する。

【0064】上記構成23によれば、上記構成5～8等に記載した最適組成以外の母材ガラスを用いた場合でも、ガラスパネルおよび溶融塩に電圧を印加することによって、可動イオンの移動速度を増しイオン交換速度を

速めることができる。その結果、少なくとも上記構成18～19の特性を満足するガラスパネルを製造することができ、あるいは上記構成18～19の特性に加え上記構成1～3の特性を満足するガラスパネルを製造することができる。

【0065】上記構成24によれば、化学強化後のガラス基板表面のアルカリイオンおよび／またはヒドロニウムイオンを除去することによって、ガラス表面の化学的耐久性を向上させるのと同時に、電子線による着色を抑える効果が期待できる。

【0066】

【発明の実施の形態】本発明の陰極線管用母材ガラスの好ましい組成範囲（単位はモル%）について述べる。

【0067】SiO₂はガラスの基本成分であり、40%未満では耐失透性、化学的耐久性が悪化する。逆に70%を越えると溶融が困難になる。従ってSiO₂の含有量は40～70%に限定される。好ましくは45～60%であり、さらに好ましくは50～55%である。

【0068】Al₂O₃はガラスの耐失透性、化学的耐久性及びイオン交換の効率を向上させる成分であるが、0.1%未満ではその効果が無く、逆に15%を越えると耐失透性が悪化する。従ってAl₂O₃の含有量は0.1～15%に限定される。またAl₂O₃はX線吸収係数を下げる成分でもあるので、好ましくは1～10%、さらに好ましくは1～5%である。

【0069】Li₂Oはガラス表層部でイオン交換処理浴中の主としてNaイオンとイオン交換されることにより、ガラスを化学強化するための成分であるが、5%未満ではその効果が無く、20%を越えると耐失透性と化学的耐久性が低下する。従ってLi₂Oの含有量は5～20%に限定される。Li₂OはX線吸収係数を下げる成分でもあるので、好ましくは7～18%、さらに好ましくは10～15%である。

【0070】Na₂Oはガラス表層部でイオン交換処理浴中の主としてKイオンとイオン交換されることにより、ガラスを化学強化しブラウニングを防止するための成分である。0.1%未満ではその効果が無く、10%を越えると耐失透性と化学的耐久性が低下する。従ってNa₂Oの含有量は0.1～10%に限定される。またNa₂OもX線吸収係数を下げる成分でもあるので、好ましくは1～5%である。

【0071】MgOはガラスのヤング率を向上させる成分であり、0～15%の範囲で含有させることができる。15%を越えるとX線吸収係数が低下する。従ってMgOの含有量は0～15%に限定される。好ましい含有量は5～10%である。

【0072】CaOはガラスのX線吸収係数及びヤング率を向上させる成分であり、0～15%の範囲で含有させることができる。15%を越えると液相温度が上昇する。従ってCaOの含有量は0～15%に限定される。

好ましい含有量は5～10%である。

【0073】SrOは本発明のガラスにおいて重要な役割を果たす成分である。SrOは、X線吸収係数を高める効果が著しい成分であるが、添加によってヤング率や曲げ強度を著しく低下することがないことがわかった。3%未満ではX線吸収係数が28に満たず、逆に15%を越えると耐失透性が低下する。従ってSrOの含有量は3～15%に限定される。好ましい含有量は5～13%である。

【0074】任意成分であるBaOはガラスのX線吸収係数を向上させる成分であるので、含有させることができる。しかし、BaOはX線吸収係数を上げる働きがSrOの半分程度であり、ヤング率を低下させる成分でもあるので、BaOの好ましい含有量は0～5%である。

【0075】任意成分であるZnOはX線吸収係数を高める効果が大いだが、曲げ強度やヤング率を低下させるので、5%未満が好ましい。

【0076】TiO₂はガラスのヤング率とX線吸収係数を向上させ、電子線による着色を防止する成分である。0.1%未満ではその効果がなく、逆に15%を越えると耐失透性が低下する。従ってTiO₂の含有量は0.1～15%に限定される。またTiO₂はガラスの透過光のうち短波長域を吸収し、着色しやすいので、好ましい含有量は0.1～5%である。

【0077】ZrO₂も本発明のガラスにおいて重要な役割を果たす成分のうちの1つである。ZrO₂は、ガラスのヤング率とX線吸収係数及び曲げ強度を向上させる成分である。0.1%未満ではその効果がなく、逆に5%を越えるとガラスの溶け残りが発生しやすい。従ってZrO₂の含有量は0.1～5%に限定される。好ましい含有量は1～3%である。

【0078】任意成分であるCeO₂は、電子線による着色（ブラウニング）を防止する成分である。好ましい含有量は0.01～1%である。

【0079】任意成分であるK₂Oは、電子線による着色（ブラウニング）を防止する上で、母材ガラス中に含有させることができる。好ましい含有量は0～5%である。

【0080】その他、La₂O₃、Cs₂O、P₂O₅、B₂O₃、Y₂O₃、Nb₂O₅、Sb₂O₃、SnO₂及びFなどのうちの1種又は複数種を、熔融性の向上、清澄、耐失透性の向上、ガラスの粘度の調整、熱膨張係数やX線吸収係数の調整、ヤング率の調整、イオン交換速度の調整、ソラリゼーションの防止、ブラウニングの防止など、ガラスの製造を容易にしたり、特性を調整する目的で適宜添加することができる。

【0081】さらに、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cu及びCrなどの各酸化物の中から選ばれた少なくとも1種を、ガラスの透過率を調整する目的で適宜添加することができる。

【0082】なお、本発明の陰極線管用ガラス等は、PbOを実質的に含まない。これは、PbOの使用は環境上好ましくなく、また、PbOは化学強化を悪くする成分であり、またヤング率を低下させる成分であるからである。

【0083】より好ましい組成1は、母材ガラス成分として、モル%で、

| | |
|--------------------------------|---------------|
| SiO ₂ | 50～60%、 |
| Al ₂ O ₃ | 1～10%、 |
| Li ₂ O | 10～20%、 |
| Na ₂ O | 0.1～8%、 |
| CeO ₂ | 0.01～1%、 |
| MgO | 1～10%、 |
| CaO | 1～10%、 |
| SrO | 5～10%、 |
| TiO ₂ | 0.1～5%、 |
| ZrO ₂ | 1～5%、含む組成であり、 |

この組成の中でもAl₂O₃が1～5%のものが好ましい。上記組成1のメリットは、SiO₂が多く、TiO₂が少ない上記組成範囲1では、ヤング率95GPa以上、曲げ強度400MPa以上、しかも耐失透性に優れるガラスを得ることができること、SrOの含有量を多くするほどX線吸収係数を大きくすることができることである。

【0084】より好ましい組成2は、母材ガラス成分として、モル%で、

| | |
|--------------------------------|---------------|
| SiO ₂ | 40～50%、 |
| Al ₂ O ₃ | 1～10%、 |
| Li ₂ O | 7～15%、 |
| Na ₂ O | 0.1～8%、 |
| CeO ₂ | 0.01～1%、 |
| MgO | 1～10%、 |
| CaO | 1～10%、 |
| MgO+CaO | 10～30%、 |
| SrO | 5～15%、 |
| TiO ₂ | 5～15%、 |
| ZrO ₂ | 1～5%、含む組成であり、 |

この組成の中でもAl₂O₃が1～5%のものが好ましい。上記組成2のメリットは、TiO₂の多い上記組成範囲2では、ヤング率100GPa以上、曲げ強度400MPa以上を得ることができること、SrOの含有量を多くするほどX線吸収係数を大きくすることができることである。

【0085】なお、上記組成範囲1の特徴は、耐失透性、成形の容易さが上記組成範囲2より優れていることである。上記組成範囲2の特徴は、ヤング率が上記組成範囲1より大きいことである。

【0086】なお、上述した実施の形態における好ましい組成、より好ましい組成1及び組成2のガラスは、化学強化後のガラス表面のヌープ硬さは、600GPa以

上（特に 650 GPa 以上）ある。ヌープ硬さが大きいので、化学強化によって、表面の傷の成長が防げるだけでなく、深い傷が生じにくくすることができる。

【0087】本発明のガラスの作製方法としては特に制限はなく、従来使用されている方法を用いることができる。例えば、ガラス原料として酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、硫化物などを適宜用い、所望の組成になるように秤量し、混合して調合原料とする。これを耐熱坩堝（るつぼ）に入れ 1300～1500℃程度の温度で熔融し、攪拌、清澄して均質な熔融ガラスとする。ついでガラスを成形枠に鑄込み、ガラスブロックを形成するか、シートに成形するか、あるいは陰極線管（CRT）形状にプレス成形する。ガラスの徐冷点近くに加熱した炉に移し、室温まで冷却する。徐冷して得られたガラスブロックはスライス、研磨などが施され、シート成形ガラスは必要に応じて切断、研磨、熱曲げ加工などが施され、プレス成形ガラスも必要に応じて研磨が施される。

【0088】研磨を施したガラスをアルカリ熔融塩中にてイオン交換を行う。この工程に関しては、従来の化学強化ガラスのイオン交換工程と同じ手法が用いられる。熔融塩の組成は、ガラス組成に応じたものを選択する。熔融塩に所定時間浸漬した後、取り出して洗浄する。なお、アルカリ金属イオン同士のイオン交換は、熔融塩に浸漬することによって均一に行えるため、量産性に優れ、安定した圧縮応力層を有するガラスを安価に提供することができるので好ましい。また、圧縮応力層がイオン交換により形成されているので、薄いガラスでも効率良く圧縮応力層を形成でき、また形状に依存することがないので複雑な形状の陰極線管用パネルでも容易に強化することができるので好ましい。さらに、ガラスを加熱処理する際、物理強化ガラスのように圧縮応力が低下しにくく、ガラスの強度が低下しにくいので好ましい。また、 Li_2O 、 Na_2O の双方をバランス良く含む陰極線管用母材ガラスを、ナトリウムイオン及びカリウムイオンの双方を含む熔融塩によってイオン交換することで、ガラス中のリチウムイオンと熔融塩中のナトリウムイオンとが交換されるとともに、ガラス中のナトリウムイオンと熔融塩中のカリウムイオンとが交換され、十分な強度が得られるため好ましい。特に本発明では、イオン交換後のガラスは、母材ガラスに含まれるリチウムイオンとナトリウムイオンをイオン交換によってそれぞれナトリウムイオンとカリウムイオンに置換するため、イオン交換後のガラス表面にはナトリウムイオン、カリウムイオン、イオン交換度合いによってリチウムイオンが混在するため、電子線をガラスに照射した際に起こる着色を防止する効果大きい。

【0089】応力歪み層の厚さは、精密歪み計を用いたバビネ補正法又は偏光顕微鏡を用いる方法などで求めることができる。精密歪み計を用いたバビネ補正法に関し

ては、市販されている測定装置を用いればよい。偏光顕微鏡を用いる方法は、まずガラス試料のイオン交換表面に垂直に切断し、その断面を厚さ 0.5 mm 以下となるよう薄く研磨した後、偏光顕微鏡にて研磨面に垂直に偏光を入射し直行ニコルにて観察する。化学強化ガラスは、表面近傍に応力歪み層が形成されるため、表面から明るさや色の变化している部分の距離を測定することによって歪み層厚さを測定することができる。

【0090】また、化学強化ガラスと物理強化ガラスの差異は、ガラスパネル表面近傍に含まれる金属イオンの分布を調べればわかる。具体的には、よりイオン半径の大きな金属イオン（例えばアルカリ金属イオン）と、よりイオン半径の小さな金属イオン（例えばアルカリ金属イオン）の深さ分布を調べる。（よりイオン半径の大きな金属イオンの密度）／（よりイオン半径の小さな金属イオンの密度）が、ガラスの深層部（例えば、ガラスの厚みの半分の深さの部分）よりも表面に近い部分のほうが大きく、曲げ強度も本発明の範囲に入っていれば、イオン交換による化学強化が行われたものであることがわかる。

【0091】応力歪み層は、ガラス表面層中の金属イオン（代表的なものとしてはアルカリ金属イオン）をさらにイオン半径の大きな金属イオン（代表的なものとしてはアルカリ金属イオン）に交換すると、その大きなイオンはガラス構造を押し締めながら入り込むので表面近傍に圧縮応力が発生する。この応力が及ぶ範囲を圧縮応力層という。あくまで歪み層であるので、ガラスの歪み点以上で熱処理（時間にも依存する）すると圧縮応力は緩和される。なお、応力歪み層には、引っ張り応力層も含まれる。このように応力歪み層は、あくまで歪み層であるので、ガラスの歪み点以上で熱処理（処理時間にもよる）すると圧縮応力は緩和されるが、物理強化に比べ、化学強化により形成された応力歪み層は緩和されにくく、熱処理が必要な陰極線管用パネルでも強度の低下が極めて少ない。

【0092】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明する。

（実施例 1～8、参考例 1、比較例 1）酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、硫酸塩などの原料を表 1～2 の組成になるように秤量して混合した調合原料を、白金坩堝などの耐熱容器に入れ、1400℃に加熱、熔融、攪拌し、均質化、清澄を行った後、鑄型に流し込んだ。ガラスが固化した後、次いでガラスの徐冷点近くに加熱しておいた電気炉に移し、室温まで徐冷した。得られたガラスブロックから、65×10×1 mm の両面研磨試料を作製し、イオン交換を行った。熔融塩の組成は $\text{NaNO}_3:\text{KNO}_3$ （重量比）＝2：3 とした。380～460℃で保持した熔融塩中に、前記ガラス試料を所定時間浸漬した後、取り出して洗浄した。表 1～2 にガ

ラス組成と各種測定データを示す。

【0093】なお、X線吸収係数は作製したガラスに波長0.06nmのX線を入射し、ガラス反対面から50mm離れた位置の透過線量を測定し吸収係数を計算したものである。応力歪み層の厚さは試験片の断面を研磨し、偏光顕微鏡にて測定した。曲げ強度はイオン交換した試料を、JIS-R1601の3点曲げ試験に準じて

測定した。加傷強度は、イオン交換した試料のガラス面を番手#150のサンドペーパーで均一に傷を付け、その面に引っ張り応力がかかるように荷重をかけながら3点曲げ試験を行った。

【0094】

【表1】

| モル% | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 45.0 | 51.0 | 54.0 | 45.8 | 42.8 |
| Al ₂ O ₃ | 2.0 | 1.8 | 2.6 | 2.0 | 3.0 |
| Li ₂ O | 11.0 | 13.0 | 17.0 | 9.0 | 10.0 |
| Na ₂ O | 2.0 | 6.0 | 1.0 | 4.0 | 3.0 |
| K ₂ O | 1.3 | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 2.0 |
| MgO | 0.0 | 6.0 | 4.0 | 13.0 | 9.0 |
| CaO | 12.5 | 6.0 | 8.0 | 0.0 | 10.0 |
| SrO | 12.5 | 6.0 | 5.6 | 11.0 | 5.0 |
| TiO ₂ | 12.5 | 6.0 | 3.0 | 12.0 | 13.0 |
| ZrO ₂ | 1.0 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 |
| CeO ₂ | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Sb ₂ O ₃ | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 |
| Y ₂ O ₃ | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| La ₂ O ₃ | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0 |
| BaO | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0 |
| 合量 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| MgO+CaO | 12.5 | 12.0 | 12.0 | 13.0 | 19.0 |
| X線吸収係数 (/cm) | 37 | 28 | 28 | 35 | 30 |
| 比重 | 3.1 | 2.8 | 2.8 | 3.0 | 2.9 |
| ヤング率(GPa) | 110 | 103 | 102 | 110 | 114 |
| 比弾性率(GPa) | 35 | 36 | 36 | 36 | 39 |
| 歪み点(℃) | 570 | 520 | 530 | 560 | 550 |
| イオン交換温度(℃) | 450 | 420 | 400 | 420 | 440 |
| イオン交換時間(時間) | 16 | 4 | 4 | 4 | 8 |
| 応力歪み層深さ(μm) | 70 | 80 | 80 | 80 | 90 |
| 曲げ強度(MPa) | 500 | 500 | 650 | 450 | 500 |
| 加傷強度(MPa) | 320 | 350 | 400 | 280 | 300 |
| 圧縮応力(MPa) | 510 | 400 | 500 | 450 | 450 |
| 引張応力(MPa) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |

【表2】

| モル% | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 | 参考例 1 | 比較例 1 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 46.0 | 50.0 | 62.0 | 68.0 | 70.6 |
| Al ₂ O ₃ | 2.0 | 8.0 | 2.0 | 9.2 | 0.9 |
| Li ₂ O | 9.0 | 10.8 | 13.0 | 10.5 | 0.0 |
| Na ₂ O | 2.0 | 1.7 | 1.0 | 9.1 | 12.5 |
| K ₂ O | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.6 |
| MgO | 11.8 | 0.0 | 4.0 | 0.0 | 5.9 |
| CaO | 13.0 | 12.0 | 6.8 | 0.0 | 9.5 |
| SrO | 6.0 | 13.0 | 5.0 | 0.0 | 0.0 |
| TiO ₂ | 8.0 | 1.0 | 2.0 | 0.0 | 0.0 |
| ZrO ₂ | 2.0 | 2.0 | 4.0 | 3.1 | 0.0 |
| CeO ₂ | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 0.0 | 0.0 |
| Sb ₂ O ₃ | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.0 |
| Y ₂ O ₃ | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| NiO | 0.0 | 0.0 | 0.05 | 0.0 | 0.0 |
| Co ₂ O ₃ | 0.0 | 0.0 | 0.01 | 0.0 | 0.0 |
| 合量 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| MgO+CaO | 24.8 | 12.0 | 10.8 | 0.0 | 15.4 |
| X線吸収係数 (/cm) | 28 | 28 | 30 | 13 | 3 |
| 比重 | 2.9 | 2.9 | 2.8 | 2.5 | 2.5 |
| ヤング率 (GPa) | 113 | 95 | 92 | 75 | 73 |
| 比弾性率 (GPa) | 39 | 31 | 32 | 30 | 29 |
| 歪み点 (℃) | 550 | 560 | 530 | 500 | 500 |
| イオン交換温度 (℃) | 450 | 400 | 400 | 380 | 460 |
| イオン交換時間 (時間) | 4 | 16 | 16 | 4 | 1 |
| 応力歪み層深さ (μm) | 80 | 100 | 100 | 150 | 30 |
| 曲げ強度 (MPa) | 500 | 550 | 600 | 500 | 290 |
| 加傷強度 (MPa) | 340 | 350 | 400 | 300 | 50 |
| 圧縮応力 (MPa) | 300 | 200 | 200 | 150 | 300 |
| 引張応力 (MPa) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |

【0095】実施例1～8のガラスは、X線吸収係数が28 cm⁻¹以上、ヤング率が90 GPa以上、比弾性率が30 GPa以上であり、曲げ強度が400 MPa以上、応力歪み層（圧縮応力層）の厚さが50 μm以上である。また、加傷強度は250 MPa以上である。一方、参考例1及び比較例1のガラスは、ヤング率が80 GPa未満である上、X線吸収係数が20 cm⁻¹未満であるので、陰極線管用ガラスや、平面ディスプレイ用ガラスに適さない。なお、従来技術として取り上げた公報に記載のガラスは、いずれも本発明のガラス組成の範囲外であるので、本発明のガラスの特性を満たさない。

【0096】（実施例9及び比較例2）表3に示す組成の従来の陰極線管用未強化ガラスを65×10×5 mm、及び65×10×10 mmに加工した（比較例2）。一方、実施例1の組成のガラスを同じ形状に加工

して表1の条件でイオン交換を行った（実施例9）。スパン50 mmの3点曲げ試験により、これらの破壊荷重を測定した。その結果を表4に示す。表4に示すように、従来は比較例2のようにガラスの厚さを10 mmにすることで実現していた耐荷重を、実施例9のガラスは半分の厚さで充分得ることができている。従って、実際の製品においても同様に、従来耐圧性の制約から必要とされていたガラスの厚さを薄くすることができ、製品を軽量化することができる。

【0097】

【表3】

| モル% | 比較例 2 |
|--------------------------------|-------|
| SiO ₂ | 76.2 |
| Al ₂ O ₃ | 1.0 |
| Li ₂ O | 0.0 |
| Na ₂ O | 9.3 |
| K ₂ O | 3.5 |
| MgO | 1.6 |
| CaO | 2.3 |
| SrO | 3.6 |
| TiO ₂ | 0.4 |
| ZrO ₂ | 0.5 |
| CeO ₂ | 0.1 |
| Sb ₂ O ₃ | 0.0 |
| BaO | 1.7 |
| 合量 | 100.0 |
| X線吸収係数 (/cm) | 29 |
| 比重 | 2.7 |
| ヤング率 (GPa) | 76 |
| 比弾性率 (GPa) | 28 |
| 歪み点 (℃) | 477 |
| 曲げ強度 (MPa) | 98 |

【表 4】

| 板 厚 | 破 壊 荷 重 (kgf) | |
|-------|---------------|---------|
| | 実施例 9 | 比較例 2 |
| 5 mm | 160 kgf | 30 kgf |
| 10 mm | 650 kgf | 120 kgf |

【0098】（実施例 10）実施例 1 の組成の板状ガラス（厚さ 10 mm、最も薄い部分の厚み 8 mm）を表 1 の条件でイオン交換を行い、36 インチ用の平面ブラウン管用ガラスパネルを作成した。その重量は 20 kg 程度であり従来の 40 kg 程度に比べ軽量化を実現できた。また、従来の厚さ 20 mm 以上に比べ薄型化を実現できた。さらに、大型であっても十分な強度を有することを確認した。次に、上記平面ブラウン管用ガラスパネルとファンネルとを、フリットシールにより加熱一体化して、36 インチの平面ブラウンを得た。そして、内外の気圧差によってガラスが撓み、画像が歪むことがないことを確認した。また、ガラスパネルの着色（ブラウンング）が生じないことを確認した。

【0099】（実施例 11）表 5 に示す組成のガラスをパネル形状にプレス成形し、そのガラスを、図 1 に示すように、380℃に保持した NaNO₃ : KNO₃（重量比）＝2 : 3 の熔融塩中にファンネルとの接合部が液面上に出るように浸漬した。このパネルの外側と内側に電

極を配置し、200 V の直流電圧を印加した。この場合、熔融塩を介して熔融塩およびガラスパネルに電圧が印加される。10 分後、電極の正負を入れ替えさらに直流電圧を印可した。10 分後、熔融塩から取り出し室温まで徐冷した後、洗浄し、応力歪みを測定した。その結果、表 5 に示すように、短時間で厚い応力歪み層を得ることができることがわかった。

【0100】

【表 5】

| モル% | 実施例 11 |
|--------------------------------|--------|
| SiO ₂ | 57.5 |
| Al ₂ O ₃ | 2.0 |
| Li ₂ O | 13.0 |
| Na ₂ O | 6.0 |
| MgO | 6.0 |
| CaO | 6.0 |
| SrO | 6.0 |
| TiO ₂ | 0.4 |
| ZrO ₂ | 3.0 |
| CeO ₂ | 0.1 |
| 合量 | 100.0 |
| MgO + CaO | 12.0 |
| X線吸収係数 (/cm) | 28 |
| 比重 | 2.8 |
| ヤング率 (GPa) | 97 |
| 比弾性率 (GPa) | 35 |
| 圧縮応力 (MPa) | 500 |
| 引張応力 (MPa) | 10 |
| 歪み層厚さ (μm) | 100 |

【0101】（実施例 12）表 5 に示す組成のガラスを 380℃に保持した NaNO₃ : KNO₃（重量比）＝2 : 3 の熔融塩中に浸漬した。4 時間浸漬後、熔融塩から取り出し室温まで徐冷した後、洗浄した。そのガラスを 250℃に保持した K₂S₂O₇ 中に 10 分間浸漬し、脱アルカリ処理を行った。その後洗浄し、再度 250℃に加熱して表面のヒドロニウムイオンを除去した。この処理を行った試料と、化学強化のみを施した試料を 95℃に保持した純水中に 2 日間浸漬し、単位表面積当たりの重量減少を測定した。その結果、表 6 に示すように、ガラス表面の化学的耐久性が増すことから、パネル表面からのアルカリ溶出を抑えることができ、耐ブラウンング性の向上が期待できることがわかった。

【0102】

【表 6】

| | 減量 (mg / cm ²) |
|---------|----------------------------|
| 化学強化のみ | 0.030 |
| 実施例 1 2 | 0.020 |

【0103】

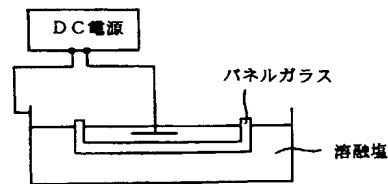
【発明の効果】本発明によれば、薄型化、軽量化の実現のために必要となるガラスの組成や、ガラスの特性を有する陰極線管用ガラスや陰極線管用ガラスパネルが得ら

れる。したがって、陰極線管用ガラスや陰極線管用ガラスパネルの薄型化及び軽量化を実現できる。また、本発明の陰極線管及びその製造方法によれば、十分な強度を有し、かつ、軽量化を実現した陰極線管が得られる。特に、本発明によれば、薄型化及び軽量化を実現した平面陰極線管用ガラスパネルが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例にかかる化学強化方法を説明するための模式図である。

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G059 HB03 HB13 HB14
 4G062 AA03 BB01 CC01 CC10 DA05
 DA06 DB02 DB03 DB04 DC01
 DC02 DC03 DC04 DD01 DD02
 DD03 DD04 DE01 DE02 DE03
 DE04 DF01 EA03 EA04 EB02
 EB03 EC01 EC02 EC03 EC04
 ED01 ED02 ED03 ED04 EE01
 EE02 EE03 EE04 EF03 EF04
 EG01 EG02 EG03 EG04 FA01
 FB02 FB03 FB04 FC02 FC03
 FE01 FE02 FE03 FE04 FF01
 FF02 FG01 FG02 FG03 FG04
 FH01 FJ01 FJ02 FJ03 FJ04
 FK01 FK02 FK03 FK04 FL02
 GA01 GA10 GB01 GC01 GD01
 GE01 GE02 GE03 GE04 HH01
 HH02 HH03 HH04 HH05 HH07
 HH08 HH09 HH10 HH11 HH12
 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01
 JJ03 JJ04 JJ05 JJ07 JJ10
 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10
 MM25 NN14 NN33 NN35 NN40
 5C012 AA02 BB01 BC01
 5C032 AA02 BB03 BB10